

锂离子电池热危险性及安全对策

王青松 平 平 孙金华 著



科学出版社

锂离子电池热危险性及 安全对策

王青松 平 平 孙金华 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书较为详尽地介绍了作者及国内外同行多年来的研究成果。内容包括:锂离子电池的基本原理及其关键材料,锂离子电池的电极材料、电解液等及其相互之间的热反应特性,锂离子电池的热失控过程、热失控机制、热失控预测模型及方法,大型电池的火灾危险性,提高锂离子电池本质安全性的方法,大型电池系统的消防安全对策等。

本书可作为火灾安全工程、锂离子电池等领域研究人员和工程技术人员的参考书籍,也可作为高等院校火灾科学与消防工程、安全工程、材料工程等专业研究生和高年级本科生的教材。

图书在版编目(CIP)数据

锂离子电池热危险性及安全对策/王青松,平平,孙金华著. —北京:科学出版社,2017

ISBN 978-7-03-053605-1

I. ①锂… II. ①王…②平…③孙… III. ①锂离子电池-安全性-研究
IV. ①TM912

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 132039 号

责任编辑:裴 育 纪四稳 / 责任校对:桂伟利

责任印制:张 伟 / 封面设计:蓝 正

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017 年 6 月第 一 版 开本:720×1000 B5

2017 年 6 月第一次印刷 印张:18 1/4

字数:357 000

定价:108.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

锂离子电池由于其高电压、高比能量、长循环寿命、对环境无污染等卓越性能,自 1992 年量产以来得到迅速发展,在移动电话、便携式计算机、摄像机、照相机等电子产品中代替了传统电池。大容量锂离子电池已经应用于电动汽车中,是 21 世纪电动汽车的主要动力电源之一;此外,还应用于人造卫星、航空航天和储能等领域。随着锂离子电池使用量的剧增,其安全性问题越来越凸显,锂离子电池火灾爆炸事故频发,引起了社会各界的关注。

锂离子电池的安全问题主要来自电池的热失控。电池在热冲击、过充、过放、短路、振动、挤压等滥用状态下,其内部的活性物质及电解液等组分之间发生化学反应,产生大量的热量和气体,引起电池升温。如果锂离子电池内部的热生成速率大于热散失速率,则体系内的反应温度就会不断上升,进一步加速化学反应,触发电池热失控。当热量和内压累积到临界极限时,就会引起电池的燃烧或爆炸。锂离子电池的安全问题制约了其大规模的应用,亟须采取相应的安全措施提高电池的安全性。

为更好地防控锂离子电池的热失控及其火灾,需对锂离子电池的热失控机制、灾害特性及其预防方法进行研究。本书以火灾科学、化学反应热力学、锂离子电池原理、安全系统工程理论为基础,对锂离子电池的热失控机制、火灾危险性及大型电池系统的消防安全对策等方面取得的最新研究成果进行全面论述。其中,锂离子电池热失控机制、火灾危险性及消防安全对策等属国内外独创性工作,形成了本书的特色和独到之处。全书共 7 章,由王青松、平平、孙金华等共同撰写,王青松对全书进行统稿。其中,第 1 章主要介绍锂离子电池的发展、应用及热安全问题,由叶佳娜、王青松撰写。第 2 章主要介绍锂离子电池的基本原理及关键材料,由平平撰写。第 3 章介绍锂离子电池的主要电极材料、电解液等及其相互之间的热反应特性,由王青松、平平撰写。第 4 章重点论述锂离子电池的热失控过程、热失控机制、热失控预测模型及方法,由孙秋娟、王青松撰写。第 5 章讲述大型电池的火灾危险性,主要包括火灾特性、热释放速率特性及火灾危险性的评价方法,由黄沛丰、孙金华撰写。第 6 章论述提高锂离子电池本质安全性的方法,由冯丽华、平平、王青松撰写。第 7 章介绍大型电池系统的消防安全对策,由黎可、王青松撰写。陈昊东、叶佳娜、黄沛丰、严佳佳、黎可、李煌、崔志仙、毛斌斌、姜丽华、原蓓蓓、宫金秋等对全书进行了校对。

在撰写本书过程中,得到了多位老师的支持,并引用了国内外同行的相关研究

成果,在此一并表示感谢。本书是作者团队诸多科研项目研究成果的结晶,得到国家自然科学基金面上项目“非均匀高倍率放电作用下锂离子电池释热机理及热失控预测”(51176183)和“动力锂离子电池模块热失控传播机制及防控方法研究”(51674228)、国家重点研发计划课题“高比能锂离子电池热失控和防范机制研究”(2016YFB0100305)、欧盟地平线 H2020-中国科学院重大国际合作项目(211134KYSB20150004)、中央高校基本科研业务费专项资金项目(WK2320000034)、中国科学院青年创新促进会人才基金(2013286)等的资助。在此衷心感谢国家自然科学基金委员会、科学技术部、中国科学院、教育部等部门在研究经费上给予的大力资助。

虽然作者在撰写过程中尽了最大努力,但由于水平有限,疏漏或不足之处在所难免,敬请读者批评指正。

作 者

2016年9月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 锂离子电池发展历程	1
1.2 锂离子电池应用概况	3
1.2.1 锂离子电池在小型消费电子产品领域的应用	3
1.2.2 锂离子电池在电动汽车领域的应用	3
1.2.3 锂离子电池在储能领域的应用	8
1.2.4 锂离子电池在特殊场合的应用	9
1.3 锂离子电池的热安全问题	9
1.3.1 电解液的热安全问题	10
1.3.2 电极-电解液体系的热安全问题	11
1.3.3 锂离子电池的火灾危险性	12
1.3.4 锂离子电池热安全研究趋势	12
1.4 锂离子电池相关安全规范	12
1.4.1 国际标准	12
1.4.2 国内标准	18
参考文献	21
第 2 章 锂离子电池基本原理	25
2.1 锂离子电池工作原理	25
2.2 锂离子电池关键构成材料	26
2.2.1 正极材料	26
2.2.2 负极材料	26
2.2.3 电解液	27
2.2.4 其他材料	29
2.3 锂离子电池的类型及特点	30
2.3.1 锂离子电池的类型	30
2.3.2 锂离子电池的特点	33
2.4 锂离子电池热安全性主要研究方法	34
2.4.1 锂离子电池热失控研究	34
2.4.2 锂离子电池火灾危险性研究	44

2.4.3	锂离子电池滥用测试研究	48
2.4.4	锂离子电池热模型及数值计算研究	49
参考文献		50
第3章 锂离子电池材料的热安全性		53
3.1	锂盐及其电解液热安全性	53
3.1.1	常用锂盐的热安全性	53
3.1.2	锂盐对电解液热安全性的影响	58
3.2	溶剂及其电解液热安全性	61
3.2.1	常用有机溶剂及其 LiPF_6 溶液的热稳定性	61
3.2.2	有机溶剂构成对电解液热安全性的影响	70
3.3	正极材料的热安全性	75
3.3.1	Li_xCoO_2 -电解液的热安全性	76
3.3.2	$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ -电解液的热安全性	86
3.3.3	Li_xFePO_4 -电解液的热安全性	90
3.3.4	$\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ -电解液的热安全性	91
3.3.5	几种正极材料热安全性比较	92
3.4	负极材料的热安全性	95
3.4.1	石墨-电解液的热安全性	95
3.4.2	钛酸锂-电解液的热安全性	107
3.4.3	Li_xC_6 和 $\text{Li}_{x+4}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 热安全性比较	112
3.5	辅助材料的热安全性	114
3.5.1	聚偏氟乙烯的热安全性	114
3.5.2	乙炔黑的热安全性	115
3.5.3	隔膜的热安全性	116
参考文献		117
第4章 锂离子电池热失控机制		121
4.1	锂离子电池热失控过程	121
4.1.1	锂离子电池的滥用工况	121
4.1.2	锂离子电池热失控原理	122
4.1.3	锂离子电池热失控过程	123
4.1.4	锂离子电池热失控内在要素	125
4.2	锂离子电池模型	126
4.2.1	锂离子电池电化学模型	126
4.2.2	锂离子电池热模型	129
4.2.3	锂离子电池耦合模型	131

4.3 锂离子电池热失控预测	134
4.3.1 模拟预测	134
4.3.2 锂离子电池热失控的最低环境温度	140
4.4 锂离子电池电-热转换过程	141
4.4.1 锂离子电池电-热转换参数	141
4.4.2 锂离子电池电-热转换影响因素	141
参考文献	142
第5章 锂离子电池火灾危险性	148
5.1 锂离子电池火灾的事故树分析	148
5.1.1 事故树简介	148
5.1.2 锂离子电池火灾和爆炸的事故树演化分析	149
5.2 锂离子电池火灾行为	153
5.3 多种电池体系下的火灾危险性分析	160
5.3.1 多种电池体系下的火灾危险性实验	160
5.3.2 荷电状态对电池火灾危险性影响分析	164
5.4 电池组的火灾行为	166
参考文献	173
第6章 锂离子电池本质安全对策	175
6.1 电极材料的改性	176
6.1.1 正极材料的改性	176
6.1.2 负极碳材料的改性	188
6.2 安全电解液	193
6.2.1 锂离子电池电解液安全问题	193
6.2.2 提高电解液热稳定性的途径	194
6.2.3 锂离子电池阻燃添加剂的研究	198
6.3 其他本质安全技术	242
参考文献	246
第7章 锂离子电池消防安全对策初探	258
7.1 锂离子电池安全监测	258
7.1.1 传感器类型	258
7.1.2 基于锂离子电池特性的探测方法	264
7.1.3 锂离子电池安全监测尚存在的问题	265
7.2 锂离子电池火灾探测	265
7.2.1 火灾探测器概述	265
7.2.2 火灾探测器的有效性	267

7.3	灭火剂的有效性	268
7.3.1	灭火的基本原理	268
7.3.2	灭火剂及其适用范围	269
7.3.3	针对锂离子电池热失控的灭火剂	273
7.4	锂离子电池灭火系统	278
7.4.1	自动灭火系统	278
7.4.2	灭火系统设计规范	279
7.4.3	灭火系统性能化设计	279
7.5	消防工程简介	280
7.6	锂离子电池灭火技术展望	282
	参考文献	283

第 1 章 绪 论

1.1 锂离子电池发展历程

能源、环境与安全是人类可持续发展的主题,发展新型绿色环保电池是刻不容缓的任务。锂离子电池、金属化合物-镍电池(MH-Ni)、无汞碱性锌-锰电池、燃料电池、太阳能电池是 21 世纪理想的绿色环保电源。在这些电池之中,锂离子电池由于其高电压、高比能量、长循环寿命、对环境无污染等卓越性能,自 1992 年量产以来得到迅速发展,目前已在消费电子领域成功替代其他类型二次电池,成为小型电子电源装置中的主导产品,并逐步成为代表未来发展方向的绿色能源电池,被认为是未来储能和动力电源产业(如光伏储能、风力储能、核电储能、(混合)电动汽车、飞机,甚至太空飞船、卫星和水下潜艇、水下机器人等)的领军者^[1-7]。

在锂离子电池发展之前,锂在电池中的应用为锂一次电池(简称锂电池)。由于锂是目前密度最小的金属,相对于标准氢电极 Li^+/Li 的电位为 -3.04V ,其氧化还原电位是目前元素中最低的,锂作为负极可以使电池获得高输出电压,因此以 MnO_2 、 SOCl_2 等物质为正极,以锂为负极的锂一次电池于 20 世纪 50 年代为研究者所关注,并于 20 世纪 70 年代商业化,在手表、计算器、植入式医疗器械中得到广泛应用。锂一次电池的电压较高,比能量较大,在此基础上,人们开始思考锂二次电池体系的应用。但是人们发现,以金属锂及其合金为负极的锂二次电池,在充放电过程中容易生成锂枝晶。随着锂枝晶的生长,电池内部可逆锂被消耗,而且枝晶刺破隔膜会引发电池短路,大量焦耳热将引发严重的安全问题,因此该类型锂二次电池未能得到工业应用。

1958 年,美国加州大学提出可以将锂、钠等活泼金属作为电池的负极材料,此后人们开始了对锂离子电池的研究。20 世纪 70 年代初,许多无机化合物被发现能与碱金属发生可逆化学反应,这些化合物后来被确定为插层化合物,研究者对其相关特性及潜在用途进行了探讨。1980 年,Armand 首先提出了用嵌锂化合物代替锂二次电池中的金属锂负极的新构想,Scrosati 等以 LiWO_2 或 Li_6FeO_3 为负极,以 TiS_2 、 WO_3 、 NbS_2 或 V_2O_5 为正极组装成电池。1987 年,Auborn 等第一次装配了以 MoO_2 或 WO_2 为负极、 LiCoO_2 为正极的摇椅式电池^[8]。与金属锂为负极的锂二次电池相比,这些电池的安全性和循环性能大大提高。但由于负极材料(LiMoO_2 、 LiWO_2 等)的嵌锂电位较高($0.7\sim 2.0\text{V}$, Li^+/Li),所以未能实际应用。

20 世纪 80 年代末,基于石墨结构的碳材料被提出作为锂离子二次电池的负极材料,取代金属锂,与化合物 Li_xMO_2 共同构成锂离子电池。这对锂离子电池的工业化革命有着十分重大的意义。

1990 年,日本 Nagoura 等以石焦油为负极、钴酸锂为正极,装配了锂离子电池。同年, Sony 公司首先推出 $\text{LiCoO}_2/\text{LiClO}_4:\text{PC}+\text{EC}/\text{C}$ 电池,该电池既克服了锂二次电池循环寿命低、安全性差的缺点,又较好地保持了锂二次电池高电压、高比能量的优点。由此,二次锂离子电池在全世界范围内掀起了研究开发热潮,并取得了较大的进展。不久以后,加拿大 Moli 公司提出 LiNiO_2/C 锂离子电池。1991 年,日本 Sony 公司开发了以聚糖醇热解碳(PFA)为负极的锂离子电池。1993 年,美国 Bellcore 公司首先报道了聚合物锂离子电池。在世界范围内,传统的二次电池市场被锂离子电池冲击,关于锂离子电池的研究也得到了国际范围内研究者的密切关注。

电动汽车、航空航天和储能等部门用的大容量锂离子电池正处于开发实验以及示范应用阶段。1995 年, Sony 公司试制的大型锂离子电池(100Ah)经 Nissan 公司用于电动汽车上,电池循环寿命达 1200 次,相当于可行驶 193112km。1998 年,法国 SAFT 公司宣布电动车用锂离子电池(50Ah)已达到中试生产阶段。我国第一辆聚合物锂离子电池大中型电动轿车于 2003 年研制成功,最高行驶速度为 150km/h,一次充电续驶里程为 320km。2012 年 6 月,特斯拉 Model S 在美国上市,采用 85kWh 电池组,由 7104 个 18650 电池(正极为镍钴铝三元材料)组成,充电续航能力为 6km 续航/h(110V 市电),若采用专用充电桩可达 92km 续航/h。2013 年至今,是锂离子电池在储能行业的快速发展期,电池的安全性和比能量得到了较大的提升。2013 年,国产磷酸铁锂/石墨锂离子电池的比能量为 130Wh/kg。2014 年,通过采用新型电极制造的锂离子电池,比能量可达 150Wh/kg。2015 年,由新型电极构成的锂离子电池已达 180Wh/kg,循环次数超过 2500 次。2010~2015 年,国内外锂离子电池材料制造商如雨后春笋般发展,例如,美国 A123 公司生产磷酸铁锂,Altairnano 公司生产钛酸锂,法国 SAFT 公司生产镍基材料。国内如比亚迪股份有限公司(简称比亚迪)、合肥国轩高科动力能源有限公司(简称国轩高科)、中航锂电(洛阳)有限公司(简称中航锂电)、宁德时代新能源科技股份有限公司(简称 CATL)等公司生产动力电池,山东润峰新能源工业园内建立了 1MW 光、储、配、输一体化系统。在电动汽车应用方面,截至 2015 年,北美地区主要采用混合动力系统,总保有量达到 1 万辆,欧洲主要采用混合动力系统与插电式混合动力系统,推广约 2500 辆,日本主要采用混合动力系统,推广约 1 万辆(商用车)。我国新能源汽车得到蓬勃发展,仅 2015 年已累计生产新能源汽车 37.90 万辆,同比增长 4 倍。其中,纯电动乘用车生产 14.28 万辆,同比增长 3 倍;插电式混合动力乘用车生产 6.36 万辆,同比增长 3 倍。纯电动商用车生产 14.79 万辆,同比增长

8倍;插电式混合动力商用车生产2.46万辆,同比增长79%。

锂离子电池产业的发展将为解决能源危机开辟一条新道路^[4]。

1.2 锂离子电池应用概况

1.2.1 锂离子电池在小型消费电子产品领域的应用

目前,锂离子电池在消费类电子产品方面的应用主要包括手机、个人电脑、平板电脑、数码相机、移动电源、电子烟等,占锂离子电池总需求的58%。随着智能手机的不断更新换代以及售价的降低,锂离子电池的需求量也逐年上升。而数码相机和笔记本电脑虽然趋于饱和,但平板电脑、电子烟出货量一直维持着高速增长的态势。消费类电子产品领域锂电池正极材料的性能需求侧重于锂电池比能量和安全性。以硅碳(Si-C)复合材料为代表的新型高容量负极材料是未来的发展趋势。

根据锂电池形状和外包装材料可以将锂电池分为方形锂电池、圆柱锂电池和聚合物锂电池。与液态锂电池相比,聚合物锂电池具有可薄形化(最薄0.8mm)、任意面积化与任意形状化等优点,提高了电池设计的灵活性,因此聚合物锂电池将成为未来锂电池的主流产品。

1.2.2 锂离子电池在电动汽车领域的应用

电动汽车如果期望达到与传统燃油车相当的续航里程(约500km),其动力电池系统的比能量至少应达到400Wh/kg以上。目前装车应用最广泛的基于磷酸亚铁锂和锰酸锂正极的锂离子动力电池,其单体电池的比能量只有130Wh/kg;组合成电池组后,电池系统的比能量不到90Wh/kg^[9]。日本新能源产业技术开发机构(NEDO)研究制定了《下一代汽车用蓄电池技术开发路线图》,分为改良、先进和革新三个阶段,近期以先进锂离子电池为主,中期(2015年至2020年)以革新性锂离子电池为主,而远期寄希望于新体系动力电池。美国能源部在其动力电池研发路线图中提出,动力电池系统的近期开发目标为150Wh/kg。我国国务院在2012年颁布了《节能与新能源汽车产业发展规划(2012—2020年)》,近、中期指标所对应的单体电池的比能量分别约为190Wh/kg和375Wh/kg。德国历来以发展纯电动车和插电式电动车为重点,其联邦政府于2009年发布了《国家电动汽车发展计划》。

动力电池的近、中期发展仍将以锂离子电池为主,但其比能量较难超过340Wh/kg,以三元材料为正极、石墨类碳为负极的电池体系近期可以达到180~200Wh/kg。积极开发锰基固熔体正极和硅基负极,可能发展出比能量接近300Wh/kg的先进锂离子电池,是突破中期指标的重点方向之一。从长远来看,锂硫电池是可能满足远期发展目标的新体系之一,但技术开发任重而道远。就目前

来说,开发电池自激发热控制技术以及不燃性电解液是解决电池安全性问题的有效手段,需要加强研究与攻关^[9]。

制约电动汽车大规模商业应用的主要瓶颈是锂离子电池的性能、寿命、安全性与成本。电池的热问题是影响上述指标的关键因素。首先,电池的温度会直接影响其功率和能量性能;其次,局部过热有可能引发冒烟、起火等热失控事件;再次,存放或使用温度都会影响其使用寿命。与消费电子产品上广泛使用的小型锂离子电池相比,大型锂离子动力电池所面临的热问题更加严峻:第一,电池大型化后温度分布更容易不均匀;第二,随着电池尺寸的增加,内部产热量随电池特征尺寸的立方增加,而表面散热量只随特征尺寸的平方增加,因此充、放电过程中的温升会更加显著;第三,一旦出现热失控,其后果也将更加严重^[10]。解决电池安全性问题需要从防止短路、过充,发展高灵敏性的热控制技术,以及开发全固态电池这几方面考虑。关于电动汽车电池热模型的研究正在展开^[11,12],有效的电池热管理系统也正在被设计^[13]。

动力电池正极材料的性能需求为高电压、高能量、高功率和宽温度范围。目前商业化的正极材料包括钴酸锂(LiCoO₂)、三元材料、锰酸锂(LiMn₂O₄)和磷酸铁锂(LiFePO₄)等。钴酸锂因钴(Co)价格昂贵,环境污染严重,被替代趋势明显。锰酸锂成本较低,电导率高,结构稳定,环境友好,但其具有较高的电极电位,容易导致电解液被氧化,高温性能不好,容量衰减明显^[14]。尖晶石锂锰氧化物和橄榄石磷酸铁锂现在被广泛用作混合动力电动车(HEV)和纯电动汽车(EV)电池的正极材料^[15,16]。磷酸铁锂具有规则的橄榄石型结构,其稳定性较好,在充放电过程中,没有影响其电化学性能的体积效应,因此具有良好的循环性能,但是它的振实密度与压实密度较低,低温性能较差^[17]。镍钴锰酸锂材料的高容量和高安全性是其他材料无法比拟的^[18],但是三元材料电池压实密度低,导电性能不如钴元素,制作工艺复杂。三元材料是未来发展的趋势^[18,19],目前,日本和韩国主要开发锰酸锂和镍钴锰酸锂三元材料。五种主要动力电池正极材料性能如表 1.1 所示。

表 1.1 动力电池正极材料性能^[6]

材料名称	相对于金属锂的平均电压/V	可用比容量/(Ah/kg)	正极材料比能量/(Wh/kg) (按相对于金属锂的平均电压计算)	与石墨负极结合 电池预期比能量/(Wh/kg)	安全性、成本和寿命预测
改性锰酸锂	4.0	110	440	140	安全性好,成本低,但高温环境寿命较短
磷酸铁锂	3.4	155	527	160	安全性最好,成本较低,寿命很长

续表

材料名称	相对于金属锂的平均电压/V	可用比容量/(Ah/kg)	正极材料比能量/(Wh/kg) (按相对于金属锂的平均电压计算)	与石墨负极结合 电池预期比能量/(Wh/kg)	安全性、成本和寿命预测
三元材料	3.8	160	646	240	安全性偏低,成本较低,寿命较长
高压锂镍锰尖晶石	4.7	130	611	240	安全性高,成本较低,预期寿命较长
富锂锰基正极材料	3.6	270	972	280	成本较低,寿命问题待解决,需继续研究

负极材料也是锂离子电池四大材料之一。现阶段负极材料研究的主要方向有石墨化碳材料、无定形碳材料、氮化物、硅基材料、锡基材料、新型合金和其他材料。

石墨包括天然石墨、人造石墨、石墨化中间相碳微球。天然石墨性价比高,加工性能好但吸液性差,分子中不存在交联的 sp^3 结构,石墨片分子容易发生平移,从而导致石墨负极材料的循环性能差。人造石墨结构稳定性好、循环寿命长,有取代天然石墨的趋势。人造石墨通过对原始材料进行表面改性和结构调整,使其部分无序化或者在各类材料中形成纳米级的孔、洞和通道等结构,加大锂离子嵌入和脱嵌反应,因此具有高压实、高比容量、长寿命等优势。人造石墨主要作为动力电池的负极材料。中间相碳微球综合性能好,循环寿命长。中间相碳微球是球形结构,堆积密度高,单位体积嵌锂容量比较大,而且小球具有片层状结构,有利于锂离子的嵌入和脱嵌。700℃热处理的中间相碳微球充电比容量可达 1190mAh/g,放电比容量达 750mAh/g,远超过石墨的理论放电比容量(372mAh/g)。

钛酸锂是目前安全性较高的负极材料,在充放电循环中能保持“零应变性”。零应变性使其在锂离子嵌入和脱嵌时,晶格常数和体积变化很小,能够有效避免由电极材料的来回伸缩导致结构的破坏,从而大大提高电极的循环次数。另外,钛酸锂的电势比纯金属锂的高,不易产生枝晶,为保障锂电池的安全奠定了基础,但是钛酸锂的比容量比其他负极材料低很多,比容量为 175mAh/g,作为电池材料其振实密度比较低,单位体积容量较小^[20-22]。

硅碳复合材料是适合做高容量电池的负极材料。硅具有非常高的理论比容量和较低的嵌入及脱嵌锂电位。硅碳复合材料采用高比容量的硅为主要活性体,采用体积效应小、循环稳定性好的碳为载体,合成新型的硅碳复合材料,能够有效避免硅在充放电过程中因体积过度膨胀而粉化,但是硅碳复合材料的安全性以及倍率

性能较差,当电流密度稍大时,容量下降很明显。四种主要动力电池负极材料性能如表 1.2 所示。

表 1.2 动力电池负极材料性能^[6]

材料名称	相对于金属锂的平均电压/V	可用比容量/(Ah/kg)	接受低温充电和快速充电能力	安全性、成本和寿命预测
石墨	0.2	330	较差	安全性较好,成本低,寿命较长
硬/软碳	0.4	260	较好	安全性好,成本较低,寿命很长,主要用于 HEV 电池
钛酸锂	1.5	160	好	安全性好,寿命很长,可用于快充电池,但会导致电池比能量降低和成本升高
合金负极	0.4	600	可能较好	成本较低,寿命待定

电解液方面,六氟磷酸锂是目前市场上主要的锂离子电池电解质,其有良好的电导率、电化学稳定性及突出的氧化稳定性,并且后续废电池的处理简单,对生态环境友好,因此成为目前应用最广泛的电解质。

目前,市场化的隔膜材料主要是以聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)为主的聚烯烃类隔膜。隔膜的生产工艺包括湿法工艺和干法工艺,同时干法工艺又可细分为单向拉伸工艺和双向拉伸工艺。目前,美国、日本、韩国等少数国家拥有先进的隔膜生产技术。隔膜未来的发展趋势是满足高功率、大容量、长寿命循环和安全可靠等性能要求^[23]。

国内主要锂动力电池及材料厂家有比亚迪、国轩高科、CATL、中信国安盟固利新能源科技有限公司(简称中信国安)、深圳比克电池有限公司(简称深圳比克)、天津力神电池股份有限公司、江苏国泰华荣化工新材料有限公司、中国宝安集团股份有限公司(简称中国宝安)、宁波杉杉股份有限公司(简称杉杉股份)、湖南瑞翔新材料有限公司、中国电子科技集团公司第十八研究所等。其中,比亚迪已正式推出搭载其自主研发的磷酸铁锂动力电池的比亚迪 F3DM 双模汽车,是目前国内为数不多的掌握车用磷酸铁锂电池组规模化生产技术的企业,在世界上处于领先地位;深圳比克是全球产量最大的锂离子电池芯制造商之一,从事磷酸铁锂动力电池芯的研发、生产。2008 年末,“电动汽车用磷酸铁锂动力电池产业化”项目被科学技术部列入国家 863 计划重点项目。2008 年 10 月,比克天津生产基地建成第一条磷酸铁锂动力电池芯生产线,并开始进行试生产;天津力神电池股份有限公司在“十一五”期间 863 计划中承接了“电动汽车高性能锂离子动力蓄电池系统研制”课题;天津斯特兰能源科技有限公司是磷酸铁锂电池正极材料生产商,主要供货给比亚迪;湖南瑞翔新材料有限公司专门从事锂电池正极材料的研究、开发、生产和销

售,对锰酸锂和磷酸铁锂的正极材料均有研发,在“十一五”期间 863 计划中承接了“动力型锂离子电池正极材料锰酸锂的研制、开发”课题;中国电子科技集团公司第十八研究所是我国成立最早的化学与物理电源研究所,在“十一五”期间 863 计划中承接了“动力锂离子电池正负极材料的研制”课题。表 1.3 列出了国内主要大公司锂离子动力电池生产情况。

表 1.3 部分国内公司锂离子动力电池生产情况

公司	锂动力电池产品	产品主要参数	产品应用	产能简介
比亚迪	电动车电池 VM 系列(磷酸铁锂电池)	型号:(24V、36V、48V)/(10Ah、12Ah、20Ah、24Ah)。额定电流:15A、20A、24A、40A。使用温度:充电 10~50℃、放电 -20~60℃。对应 12V 电池:R1210A-S。循环性能:>2000 次	电动汽车	自产自销,基本没有对外销售
中信国安 (磷酸铁锂电池)	高功率锂离子电池 MGL-8Ah-HP	型号:3.6V/8Ah。比能量:100Wh/kg。最大持续电流:200A。使用温度:-20~55℃。循环性能:>2000 次	混合动力汽车、无人机、大型电动工具等	主要从事新型复合金属氧化物材料和高比能量动力锂离子二次电池的生产 and 研究开发
	铝塑膜锂离子电池	型号:24V/10Ah。最大持续电流:10A。循环性能:>1000 次		
		型号:36V/10Ah。额定电流:10A。循环性能:>1000 次		
国轩高科	IFP40120200S LFP3.2V 10Ah LFP3.2V 50Ah LFP3.2V 20Ah (磷酸铁锂电池)	型号:3.2V/(5~50Ah)。使用温度:充电 -10~45℃、放电 -20~60℃。循环性能:>2000 次	电动自行车、电动汽车、UPS 电源、电动工具	已形成了磷酸铁锂正极材料及大容量储能型和大功率动力型铁锂电池共 10 多个系列产品
深圳比克 (磷酸铁锂电池)	18650HP-Fe 26650MP-Fe 26650HP-Fe	型号:3.2V/(1~2.7Ah)。使用温度:充电 0~45℃、放电 -20~60℃。循环性能:>2000 次	电动工具、电动自行车、电动汽车等	日产能约 150 万只
CATL	磷酸亚铁锂、镍钴锰三元、锰酸锂、钴酸锂等化学体系	型号:3.2V/(50~200Ah)、3.6V/(6~42Ah)。使用温度:-30~55℃。循环性能:>2000 次	电动汽车、巴士	拥有材料、电芯、电池系统、电池回收的全产业链核心技术
苏州星恒电源有限公司	铝合金外壳锂电池(磷酸铁锂电池)组	型号:25.9V/9.5Ah、37V/9.5Ah、48V/9.5Ah。额定电流:10A。使用温度:充电 0~45℃、放电 -20~45℃。循环性能:>500 次	电动自行车	国内动力锂电池产品线投资规模最大的企业,目前产能达 3600 万 Ah/年

续表

公司	锂动力电池产品	产品主要参数	产品应用	产能简介
天津力神 电池股份 有限公司	四大系列动力锂电池(磷酸铁锂电池)	型号: 3.2V/(8.5~13.5Ah)。使用温度: 充电 0~45℃、放电 -20~60℃。循环性能:>2000 次	电动自行车、电动汽车、混合动力汽车	具有 5 亿 Ah 锂离子电池的年生产能力, 产品包括圆柱形、方形、聚合物和塑料软包装、动力电池四大系列几百个型号
咸阳偏转 集团公司	磷酸铁锂动力电 池组	电池容量:110Ah(55×2)/270V (84 串), 29.7kWh 辅助电池: 55Ah/12V(4 串)。电池组最大输出电流: 300A。电池组最大输出功率: 约 80kW(瞬态)。电池总重量: 约 300kg	电动小汽车、电动大巴车, 还可应用于基站用的 UPS 电源、军事应用等领域	主要生产磷酸铁电池、动力电池、汽车电池
中航锂电	磷酸铁锂动力电 池 SE40-400AHA	最大放电电流: 400A。使用温度: 充电 0~45℃、放电 -20~55℃。循环性能:>2000 次	潜艇、鱼雷、装甲车辆、军用雷达、无人机、卫星等军工领域, 电动汽车、城市公交、电动叉车、太阳能蓄电池、动力 UPS 等民用领域	专业从事锂离子动力电池、电源管理系统的研发和生产, 是国内领先的生产 100Ah 以上大功率、高容量、高电压锂离子动力电池制造专业公司, 承担国家 863 计划重大专项“大容量磷酸铁锂动力电池及动力模块技术开发”

1.2.3 锂离子电池在储能领域的应用

世界发达国家高度重视储能新技术的研究开发, 例如, 美国的“DOE 项目计划”、日本政府的“NEDO 计划”以及欧盟的“框架计划”等都将储能技术作为研究重点。随着我国新能源发电规模的快速扩大, 风力发电、分布式光伏发电、集中式光伏发电、短时调节电力削峰填谷、纯电动汽车接入将会形成超过 2000 亿元的工业储能市场^[24]。

锂离子电池在工业储能中的应用包括一般 UPS 储能电源、电动工具、工业机械、移动基站电源、水力、火力、风力、太阳能发电配套储电站。虽然目前较多使用铅酸蓄电池, 但随着锂离子电池技术的不断成熟, 锂离子电池将慢慢取代铅酸蓄电池。2012 年全球锂离子电池需求总量中, 工业储能市场消耗 467.36 万 kWh, 占比 12.25%, 中国工业储能市场共消耗锂离子电池 73.15 万 kWh, 占比 15.65%。此外, 移动基站电源市场成长最快, 2012 年消耗 5.80 万 kWh 的锂离子电池, 较 2011 年有大幅度攀升。

国内规模及知名度较大的电池储能电站主要有国家电网张北风光储输示范工程储能电站、南方电网公司深圳宝清电池储能电站等。张北电池储能并网实验示